

## OXYDATION DES CAMPHANOLS PAR LE TÉTRACÉTATE DE PLOMB

J. LHOMME\* et G. OURISSON

Laboratoire associé au CNRS, Institut de Chimie, Esplanade, Strasbourg

(Received in Belgium 7 September 1967; accepted for publication 27 October 1967)

**Résumé**—Les deux camphanols *endo* (2) et *exo* (3), traités par le tétracétate de plomb dans le benzène, fournissent les deux éthers 4 et 5. On n'observe pas de réactions de cyclisation en dérivés du tricyclène. Le troisième éther cyclique isomère 9 n'est pas formé à partir de l'*endocamphanol*. Il est obtenu à partir de l'adduit 6 du cyclopentadiène et de l'anhydride citraconique, par réduction en diol 8 et déshydratation par chauffage dans le DMSO. Une technique est décrite, pour l'isolement de faibles quantités de substances volatiles d'une solution dans le benzène: cette solution est diluée par le pentane, et le benzène est extrait par du sulfolane. Le pentane peut être évaporé avec moins de risques de perte du soluté.

**Abstract**—Lead tetracetate oxidation of *endo* and *exo*-camphanols, 2 and 3, in boiling benzene, gives the cyclic ethers 4 and 5, respectively. Tricyclene derivatives are not obtained, in contrast to the case of the longifolene series, investigated separately. The third possible cyclic ether, 9, is not formed from *endocamphanol*. It has been synthesized from the cyclopentadiene-citraconic anhydride adduct 6, by reduction to the diol 8 and dehydration (heating in DMSO). An efficient technique is described for the isolation of small quantities of volatile substances (such as the ethers 4 and 5) from their solution in benzene: this solution is diluted with pentane, and the benzene is extracted with sulfolane. The remaining pentane solution is then evaporated with less risk of loss.

L'OXYDATION des alcools par le tétracétate de plomb est une réaction désormais classique, qui donne habituellement, à côté de l'acétate de l'alcool, des éthers cycliques.<sup>1</sup> Des sous-produits variés viennent compliquer les choses dans de nombreux cas, et par exemple nous avons mis en évidence récemment la complexité de cette réaction dans le série du longifolène.<sup>2</sup>

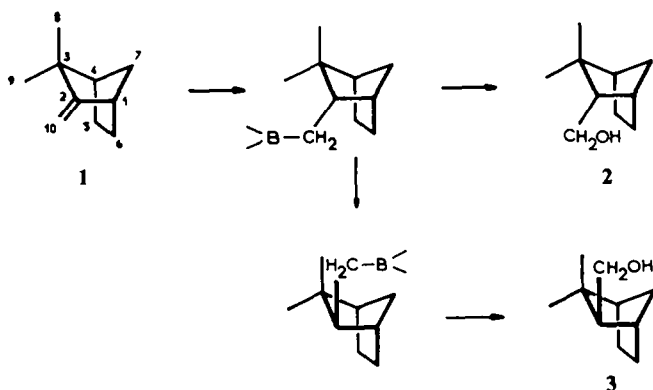
Le comportement des dérivés de ce dernier sesquiterpène est d'ailleurs souvent anormal,<sup>2b</sup> et des modèles plus simples ont été précédemment utilisés dans divers cas, en utilisant les dérivés du monoterpène le plus voisin du longifolène, le camphène 1.<sup>2b</sup> Ceci nous a conduits à examiner l'oxydation par le tétracétate de plomb des deux camphanols 2 et 3.

### Préparation des camphanols

L'obtention des camphanols a fait l'objet de plusieurs travaux déjà anciens,<sup>3-6</sup> la difficulté majeure réside dans l'analyse et dans la séparation des deux épimères, dont les propriétés sont très voisines.

Un travail plus récent<sup>7</sup> a décrit l'hydroboration du camphène, suivie d'une oxydation par l'eau oxygénée; on a ainsi obtenu l'*endo*-camphanol, qui a été purifié en préparant le phthalate. La stéréospécificité serait dans ce cas assurée par l'accès plus aisé de la face *exo*, qui conduit à l'alcoylborane *endo* dont l'oxydation donne l'alcool *endo* 2.

\* Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat-ès-Sciences soutenue par J. L. le 27 Mai 1967 à Strasbourg.



En fait, le produit que nous avons ainsi obtenu contient de 10 à 15% de l'épimère *exo* 3. La méthode d'analyse la plus simple est dans ce cas la spectrométrie de RMN: les signaux des groupes méthyles des deux alcools sont en effet suffisamment séparés pour permettre une analyse approximative du mélange. La purification de ce mélange par phtalisation ne nous a pas permis d'améliorer la pureté du produit, malgré un grand nombre de cristallisations du phtalate acide (éther de pétrole-éther: 7 fois; méthanol: 3 fois). Nous n'avons pu réaliser de séparation que par une chromatographie soignée du mélange des deux alcools sur acide silicique: les fractions extrêmes obtenues sont homogènes en RMN. L'*endo*-camphanol 2 a ainsi pu être obtenu pur.

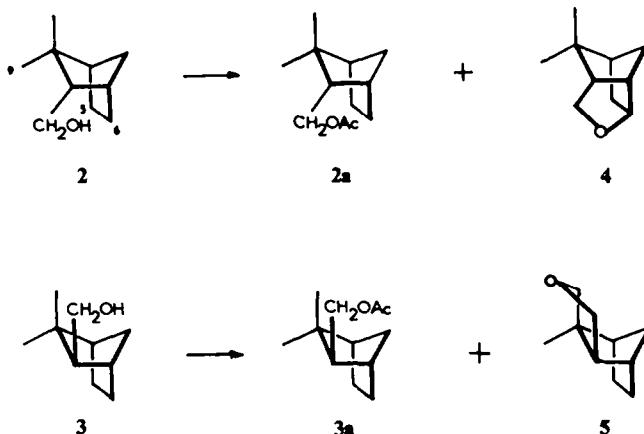
Son épimère *exo*, 3, a été préparé par hydroboration suivie d'équilibration thermique de l'alcoylborane, et oxydation à l'eau oxygénée. En effet, on sait que le chauffage des alcoylboranes, en présence d'un excès de diborane, permet leur isomérisation, et en particulier leur épimérisation.<sup>8</sup> Les contraintes s'exerçant sur l'alcoylborane *endo* devant le déstabiliser relativement, on pouvait espérer obtenir ainsi le composé le plus stable, en substituant au contrôle *cinétique* (conduisant au dérivé *endo*) un contrôle thermodynamique. En fait, nous avons ainsi pu obtenir par chauffage préalable à 160° pendant 6 jours un mélange 1:1 des deux alcools épimères, dont les constituants ont été séparés par chromatographies répétées sur acide silicique. Nos résultats n'impliquent pas des stabilités identiques pour les deux alcoylboranes intermédiaires, car nous ne pouvons pas vérifier que l'équilibre a bien été atteint.

#### *Oxydation des camphanols par le tétracétate de plomb*

Les camphanols ont été chauffés à reflux dans le benzène en présence d'un excès de tétracétate de plomb et de carbonate de calcium. Par analogie avec les résultats obtenus dans le cas des longifolols, on pouvait attendre la formation, d'une part de produits très volatils: un éther cyclique, un acétate et le nortricyclène, d'autre part d'un aldéhyde.

Pour mettre plus facilement en évidence l'aldéhyde, dans le cas où il se formerait en petite quantité, nous avons traité le produit brut par l'oxyde d'argent; un lavage alcalin permet d'obtenir l'acide d'oxydation. Nous avons vérifié par chromatographie en phase vapeur que ce traitement n'affectait pas les autres composés de la réaction.

Les produits très volatils de la réaction risquaient d'être entraînés au cours de l'évaporation du benzène, avant la séparation. Pour éviter ce risque, nous avons éliminé le benzène du mélange réactionnel, à l'aide de sulfolane: à la solution benzénique, nous avons ajouté du pentane et lavé plusieurs fois avec le sulfolane, non miscible, qui extrait le benzène: le sulfolane est en effet un solvant utilisé industriellement pour l'extraction des aromatiques dans les mélanges d'hydrocarbures.<sup>9</sup>



A titre d'essai, nous avons préparé une solution de camphène dans un mélange de benzène et de pentane. Des extractions répétées avec le sulfolane permettent d'éliminer le benzène jusqu'à quelques pour cent et de récupérer plus de 70% du camphène, après un lavage à l'eau destiné à enlever le sulfolane.

Pour les mélanges réactionnels d'oxydation des camphanols, nous avons vérifié par CPV que l'on retrouvait bien tous les composants, et que leurs pourcentages relatifs avaient peu varié.

#### Oxydation de l'endo-camphanol 2

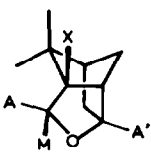
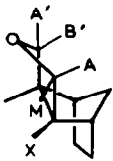
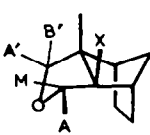
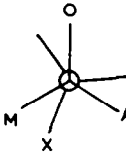
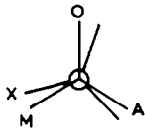
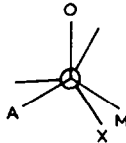
L'oxydation de l'endo-camphanol est totale au bout de douze heures; le chromatogramme (phase vapeur) du mélange réactionnel montre deux pics majeurs, accompagnés de six pics très faibles (soit au total environ 5% du mélange): aucun d'entre eux ne peut correspondre à un hydrocarbure. Les composants sont séparés par chromatographie préparative en phase vapeur. Le premier (environ 60%) est identifié à l'acétate d'endo-camphanyle 2a par comparaison avec un échantillon authentique. Le second (environ 40%) présente dans l'IR une série de bandes intenses entre 900 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques d'un éther, résultant de la cyclisation de l'atome d'oxygène sur un carbone voisin.

L'examen du modèle de la molécule de camphanol permet de prévoir deux positions d'attaque possibles, le méthyle C-9 ou le méthylène en 6 [la cyclisation sur le méthylène en 5 conduirait, en effet à un cycle tétrahydropyrannique, toujours très défavorisé].<sup>1</sup>

Le spectre de RMN (Tableau 1) permet de distinguer entre ces deux possibilités:

il indique la présence de deux pics méthyles, ce qui exclut l'éther résultant de l'attaque en C-9 et n'est compatible qu'avec la structure 4. De plus les constantes de couplage des deux hydrogènes géminés, portés par le carbone oxygéné, sont en accord avec les valeurs calculées à partir des angles dièdres mesurés sur le modèle. Les deux protons

TABLEAU I

4	5	9
		
		
$\nu_A$ 224	$\nu_A$ 239	$\nu_A$ 231
$\nu_M$ 212	$\nu_M$ 206	$\nu_M$ 209
$J_{AM}$ 8.5	$J_{AM}$ 9	$J_{AM}$ 9.5
$J_{AX}$ 0	$J_{AX}$ 7.5	$J_{AX}$ 0.5
$J_{MX}$ 4	$J_{MX}$ 5	$J_{MX}$ 6.5
$\nu_{A'}$ 258	$\nu_{A'} = \nu_{B'} = 211$	$\nu_{A'}$ 238
		$\nu_{B'}$ 183
		$J_{A'B'}$ 9.5

Unités exprimées en Herz (Hz) à 60 MHz

A et M sont couplés l'un avec l'autre (avec une constante géminale égale à 8.5 Hz) et sont également couplés avec le proton voisin X. Une des constantes de couplage  $J_{AX}$  est nulle: l'angle dièdre C-X, C-A mesuré est égal à 90°. La constante  $J_{MX}$  est égale à 4 Hz et correspond à l'angle de 30° mesuré sur le modèle.\*

La structure de l'éther est donc 4; ce résultat est conforme aux observations générales sur la réaction d'oxydation des composés hydroxylés par le tétracétate de plomb:<sup>1</sup> quand la cyclisation est possible à la fois sur un carbone primaire ou secondaire, l'attaque du carbone le plus substitué est toujours favorisée.

Le traitement de l'*endo*-camphanol par le tétracétate de plomb donne ainsi l'acétate de l'alcool de départ et l'éther 4; il ne se forme en quantité notable ni hydrocarbure, ni aldéhyde.

\* Ces données correspondent à celles observées dans la série du longifolène (2-10) où l'isolongifolol (15  $\alpha$ -OH), traité par le tétracétate de plomb, fournit un éther tétrahydrofurannique homologue pour lequel  $J_{AM} = 8.5$  Hz;  $J_{AX} = 0$ ;  $J_{MX} = 3.5$  Hz.

### Oxydation de l'*exo*-camphanol 3

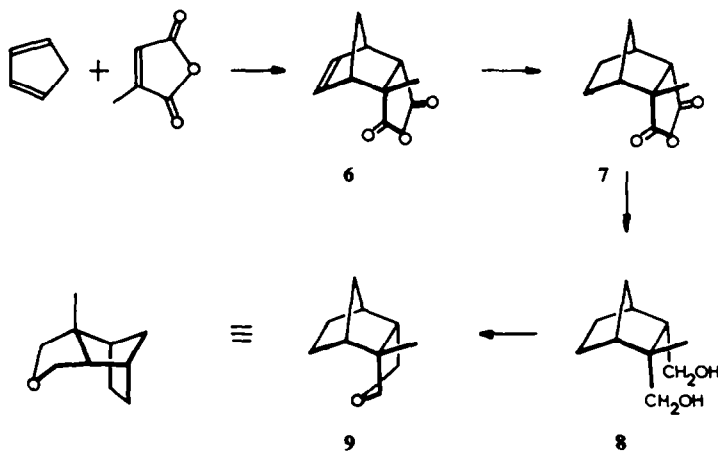
Le traitement de l'*exo*-camphanol donne un mélange de deux constituants majeurs, et de quatre produits mineurs correspondant à environ 20% du mélange (analyse par CPV). Un de ces composés possède un temps de rétention pouvant correspondre à celui d'un hydrocarbure, mais l'intégration sur le chromatogramme indique que son pourcentage est inférieur à 1%.

Le mélange a été séparé par chromatographie préparative en phase vapeur; les constituants mineurs n'ont pu être identifiés. Le composant le plus important (environ 55%) est l'acétate d'*exo*-camphanyle, le second (environ 25%) est un produit oxygéné, possédant dans l'IR les bandes caractéristiques d'un éther (entre 900 et 1100  $\text{cm}^{-1}$ ). La structure 5 découle de manière univoque du spectre de RMN: celui-ci présente un seul pic méthyle, et une série de bandes entre 200 et 240 Hz, correspondant aux quatre hydrogènes portés par les carbones oxygénés.

La fraction alcaline de lavage du mélange réactionnel après traitement par l'oxyde d'argent ne contient pas de produit. Le traitement de l'*exo*-camphanol par le tétracétate de plomb donne donc l'acétate d'*exo*-camphanyle et l'éther 5, mais ni hydrocarbure, ni aldéhyde cyclopropanique en quantité décelable.

### Synthèse de l'éther 9

Les deux camphanols fournissent donc les deux éthers cycliques 4 et 5. L'*endo*-camphanol ne donne pas le troisième éther tétrahydrofurannique isomère 9; nous avons obtenu ce dernier isomère par synthèse à partir de l'adduit 6 du cyclopentadiène et de l'anhydride citraconique déjà décrit par Diels et Alder.<sup>11</sup> L'hydrogénation, suivie de la réduction par l'hydruide de lithium et d'aluminium, conduit au diol 1-4 8, qu'un chauffage dans le diméthylsulfoxyde à 160°<sup>12</sup> transforme quantitativement en éther 9. Le spectre de RMN de ce produit est bien en accord avec la structure découlant du mode d'obtention.



Nous avons rassemblé dans le Tableau 1 les données de RMN des trois éthers isomères: déplacements chimiques et constantes de couplage des hydrogènes en  $\alpha$  de l'atome d'oxygène. Notons que les constantes géminales observées (de 8.5 à 9.5 Hz) correspondent bien à une structure tétrahydrofurannique.<sup>13</sup> Il est à remarquer

la différence entre les déplacements chimiques de A' et B' dans les composés 5 et 9; équivalents dans l'éther 5, ils donnent un quartet AB ( $J_{AB} = 9.5$  Hz) dans 9.

### CONCLUSION

Les deux camphanols épimères ont donc une réactivité normale au cours du traitement par le tétracétate de plomb et donnent les acétates et éthers tétrahydrofuranniques correspondants. On ne peut observer, dans la limite des moyens d'analyse, la formation des produits cyclopropaniques anormaux, auxquels un traitement identique avait conduit dans le cas des longifolols. Le comportement du longifolène est donc effectivement lié aux tensions considérables de la molécule qui résultent de sa structure compacte.

### PARTIE EXPERIMENTALE

*Indications générales.* cf. Réf. 2a. Le camphène utilisé est un produit synthétique non actif, purifié par cristallisation et sublimation.

Les chromatographies en phase gazeuse analytiques (CPV) ont été exécutées, soit sur un appareil Aerograph modèle 1520, soit sur un appareil Profit CG 10; les chromatographies préparatives ont été faites sur l'appareil Profit.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) ont été mesurés à 60 MHz sur un appareil Varian A-60. Les déplacements chimiques sont donnés en cycles par seconde (Hz) à partir du tétraméthylsilane pris comme référence interne. Les constantes de couplage, également données en Hz, ont été obtenues par une analyse du premier ordre (s = singulet; d = doublet; t = triplet; m = multiplet).

#### *Hydroboration du camphène*

*Endo-camphanol 2.* On hydrobore le camphène suivant le mode opératoire décrit<sup>7</sup> et prépare le phthalate acide que l'on recristallise dans le méthanol (3 fois)  $F = 140-142^\circ$ . [Litt.<sup>7</sup>  $F = 141-142^\circ$ ]. On hydrolyse le phthalate. L'*endo*-camphanol obtenu est impur: le spectre de RMN indique la présence de 10-14% de l'épimère *exo*, par intégration dans la région des méthyles. Ce pourcentage ne varie pas après 7 recristallisations dans le couple éther-éther de pétrole.

Le mélange hydrolysé (1.7 g) est chromatographié sur colonne d'acide silicique (150 g). Le couple éther de pétrole-éther éthylique 75:25 élue lentement et successivement l'*exo*-camphanol et l'*endo*-camphanol, sans que la séparation en soit totale. On rassemble les fractions de queue (0.770 g), pures à 98% (analyse par RMN), que l'on sublime.  $F = 81-83^\circ$ ; Litt.  $F = 80-81^\circ$ ; <sup>7</sup>  $83^\circ$ ; <sup>6</sup>  $82^\circ$ ; <sup>4</sup>  $81^\circ$ .<sup>3</sup> IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu(\text{OH})$  3600, 3345  $\text{cm}^{-1}$ ; 1031, 1010, 991  $\text{cm}^{-1}$ . RMN (CDCl<sub>3</sub>): ( $\text{CH}_3\text{-C}$ ) 51 Hz (s); 60 Hz (s); ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ) 218 Hz (d:  $J = 8$  Hz).

*Acétate d'endo-camphanyle 2a.* Il est préparé par traitement de l'alcool par l'anhydride acétique dans la pyridine. IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu(\text{O-CO})$  1742  $\text{cm}^{-1}$ , 1230  $\text{cm}^{-1}$ . RMN (CDCl<sub>3</sub>): ( $\text{CH}_3\text{-C}$ ) 52 Hz (s); 59.5 Hz (s); ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ) 245 Hz (d:  $J = 8$  Hz); ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) 121.5 Hz (s). Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196.28) Calc. C, 73.43; H, 10.27. Tr. C, 73.4; H, 10.2%.

#### *Hydroboration du camphène—isomérisation de l'alcoylborane*

*Exo-camphanol 3.* Une solution de camphène (27 g) dans le diglyme (150 ml) est traitée par un courant de diborane entraîné par de l'azote sec. Le diborane est préparé par action de l'éthérate de trifluorure de bore (30 ml) sur une suspension de borohydrure de sodium (5.2 g) dans le tétrahydrofurane (100 ml). Après réaction à température ordinaire pendant 6 h, on enlève l'arrivée de diborane, met sous atmosphère d'azote et chauffe à 160° pendant 6 jours. Après refroidissement, le mélange réactionnel est oxydé par additions successives d'une solution de soude 3N (50 ml) et d'eau oxygénée à 30% (50 ml). On maintient le mélange à température ordinaire, en agitant, pendant 4 h.

Après extraction de la manière habituelle, on recueille une huile (26 g). Une partie (18 g) est chromatographiée sur acide silicique (1 kg). Le couple éther de pétrole-éther éthylique (75/25) élue le mélange des camphanols épimères (8 g). L'analyse par CPV [colonne: Benton 34 (5%), Dinonylphthalate (5%) sur Chrom. W. 80/100, 4 m  $\times$  3.15 mm, Azote—150°] indique qu'ils se trouvent dans le rapport 1:1. Ce

mélange est repris sur une colonne d'acide silicique (1 kg) éluée lentement avec de l'éther de pétrole-éther (75/25). Les fractions de tête (1.3 g) contiennent 2-3% d'*endo*-camphanol, (analyse par RMN). Les fractions suivantes (2.5 g), contenant 25% d'*endo*-camphanol sont rechromatographiées sur silice (300 g); on obtient 0.6 g de produit pur. Les fractions de tête des deux chromatographies sont rassemblées et sublimées. On obtient l'*exo*-camphanol (1.6 g), qui contient 1 à 2% de son épimère.

*Exo*-Camphanol 3. F = 65-66.5° [Litt. F = 62-63°;<sup>7</sup> 63°;<sup>6</sup> 63-64°;<sup>4</sup> 68°.<sup>3</sup>] IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu(\text{OH})$  3600, 3345 cm<sup>-1</sup>; 1048, 1012, 981 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>): (CH<sub>3</sub>-C) 54.5 Hz (s); 61 Hz (s), (CH<sub>2</sub>-O) Spectre ABX;  $\nu_A$  = 217 Hz;  $\nu_B$  = 200 Hz;  $J_{AB}$  = 10.5 Hz;  $J_{AX}$  = 6.5 Hz;  $J_{BX}$  = 9 Hz.

*Acétate d'exo-camphanyle* 3a. On le prépare par traitement de l'alcool par l'anhydride acétique dans la pyridine. IR (CCl<sub>4</sub>):  $\nu(\text{O}-\text{CO})$  1740 cm<sup>-1</sup> - 1240 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>): (CH<sub>3</sub>-C) 55 Hz (s); 61 Hz (s); (CH<sub>3</sub>-CO) 122 Hz (s); (CH<sub>2</sub>-O) Partie AB d'un spectre ABX non analysable: deux doublets apparents à 227 Hz ( $J$  = 2.5 Hz) et 234 Hz ( $J$  = 1.5 Hz). (Analyse: C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196.28) Calc. C, 73.43; H, 10.27. Tr. C, 73.3; H, 10.0%).

#### Traitement de l'*endo*-camphanol 2 par le tétracétate de plomb

Dans un ballon équipé d'un bon réfrigérant, d'un tube desséchant et d'une agitation magnétique, on chauffe à reflux dans le benzène anhydre (10 ml) du tétracétate de plomb (3.3 g) et du carbonate de calcium (0.75 g). Après une heure, on refroidit, ajoute l'*endo*-camphanol (0.59 g) et chauffe à reflux en agitant pendant 12 h.

La réaction terminée, on décompose l'excès de tétracétate de plomb par addition d'éthylène-glycol (0.5 ml) en agitant (10 mn). On filtre le mélange, extrait le solide avec du pentane, puis avec une solution aqueuse de potasse à 5%. Les phases organiques sont rassemblées et lavées successivement à l'eau, avec une solution d'iodure de potassium, à l'eau, avec une solution de thiosulfate de sodium et enfin à l'eau. On extrait les acides avec une solution de potasse à 5%. La phase aqueuse obtenue, à laquelle on additionne la solution potassique ayant servi à laver le solide, est acidifiée et extraite à l'éther. On obtient un léger dépôt (0.008 g).

Les neutres sont traités par une suspension d'oxyde d'argent obtenue par addition de soude diluée (0.2 g NaOH dans 4 ml H<sub>2</sub>O) à une solution saturée de nitrate d'argent (0.4 g). Après agitation à température ordinaire pendant 2 h, on filtre le mélange, lave le solide avec du pentane, puis avec une solution potassique. La phase aqueuse est acidifiée, extraite à l'éther, lavée, séchée. Elle contient des traces d'acides (0.002 g).

La fraction neutre en solution dans le pentane (20 ml) est, après lavage à l'eau, extraite à l'aide de sulfolane: on additionne du sulfolane (5 ml), agite et décante la phase sulfolane-benzène. On répète cette opération 6 fois. On lave ensuite la solution pentanique avec de l'eau, sèche et évapore le solvant. On obtient une huile (0.380 g) que l'on sépare par CPV en deux fractions, l'éther 4 et l'acétate d'*endo*-camphanyle 2a [colonne SE 30 5% sur C.W., 2.8 m x 8 mm, Azote; Température programmée].

*Ether* 4. F = 85-89° (capillaire). IR (CCl<sub>4</sub>): 909, 952, 984, 1031, 1047, 1065 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>): (CH<sub>3</sub>-C) 57 Hz (s); 62 Hz (s); (CH<sub>2</sub>-O) Spectre AMX-H<sub>A</sub>: 224 Hz (d:  $J_{AM}$  = 8.5 Hz;  $J_{AX}$  = 0); H<sub>M</sub>: 212 Hz (q:  $J_{MA}$  = 8.5 Hz;  $J_{MX}$  = 4 Hz); (CH-O) 258 Hz (triplet dont les pics sont élargis,  $J_1 \approx J_2 \approx 6$  Hz). M: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152.23) M<sup>+</sup> = 152.

*Acétate d'endo-camphanyle* 2a. Il est identifié au produit d'acétylation pyridinée de l'*endo*-camphanol par ses spectres IR et de RMN.

#### Traitement de l'*exo*-camphanol 3 par le tétracétate de plomb

On utilise le même mode opératoire que pour l'*endo*-camphanol avec les quantités suivantes: benzène (13 ml), tétracétate de plomb (4.67 g), carbonate de calcium (1.05 g), *exo*-camphanol (1.08 g). Durée de la réaction: 12 h. La quantité totale d'acide obtenue, après traitement par le tétracétate de plomb, puis après oxydation par l'oxyde d'argent est 0.017 g.

La fraction neutre, après extractions au sulfolane (0.650 g), est séparée par CPV (mêmes conditions que pour l'*endo*-camphanol).

*Ether* 5. IR (CCl<sub>4</sub>): 891, 931, 1006, 1025, 1063, 1105 cm<sup>-1</sup>. RMN (CDCl<sub>3</sub>): (CH<sub>3</sub>-C): 67 Hz (s); ( $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$ ) spectre AMX; H<sub>A</sub>: 239 Hz (1;  $J_{AM}$  = 9;  $J_{AX}$  = 7.5 Hz); H<sub>M</sub>: 206 Hz (q;  $J_{AM}$  = 9;  $J_{MX}$  = 5 Hz); ( $\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}$ ) 211 Hz (2). M: C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152.23) M<sup>+</sup> = 152.

*Acétate d'exo-camphanyle*. Ce composé est identifié par ses spectres IR et de RMN à l'acétate d'*exo*-camphanyle préparé par acétylation d l'alcool dans la pyridine.

*Condensation du cyclopentadiène avec l'anhydride citraconique: 6*

On dissout l'anhydride citraconique (11.2 g) dans du benzène anhydre (12 ml) et ajoute goutte à goutte, en agitant, du cyclopentadiène fraîchement distillé (6.6 g). Après repos d'une nuit à température ordinaire, on évapore le solvant et recristallise le solide obtenu (17.8 g) dans l'éther de pétrole (4 fois).  $F = 143-144^\circ$  (décomposition); Litt.:<sup>11</sup>  $138^\circ$ .  $IR$  ( $CHCl_3$ ):  $\nu(C=O)$  1780, 1848  $cm^{-1}$ .  $RMN$  ( $CDCl_3$ ): ( $CH_3-C$ ) 97 Hz (s); ( $H-C=$ ) 380 Hz (pic très large). (Analyse:  $C_{10}H_{10}O_3$  (178.18) Calc. C, 67.40; H, 5.66. Tr. C, 67.3; H, 5.5%).

*Hydrogénation de 6:7*

Le produit 6 (0.740 g) en solution dans l'acétate d'éthyle (20 ml) est hydrogéné en présence de palladium à 5% sur charbon (0.100 g); après évaporation du solvant, on cristallise dans le couple de solvants: chloroforme-cyclohexane (0.740 g).  $F = 133^\circ$ .  $IR$  ( $CHCl_3$ ):  $\nu(C=O)$  1783, 1855  $cm^{-1}$ .  $RMN$  ( $CDCl_3$ ): ( $CH_3-C$ ) 81 Hz (s). (Analyse:  $C_{10}H_{12}O_3$  (196.20) Calc. C, 66.65; H, 6.71. Tr. C, 66.55; H, 6.8%).

*Réduction de 7:8*

A une suspension d'hydruure de lithium et d'aluminium (0.50 g) dans l'éther éthylique anhydre (10 ml), on ajoute le composé 7 (0.511 g) en solution dans l'éther éthylique (10 ml) et chauffe à reflux pendant 4 h en agitant. Après isolement selon le mode habituel, on obtient un produit cristallisé (0.497 g) que l'on filtre sur colonne de silice (15 g) et sublime.  $F = 138-141^\circ$  (capillaire).  $IR$  ( $CCl_4$ ):  $\nu(OH)$  3600, 3270  $cm^{-1}$ ; 1015  $cm^{-1}$ .  $RMN$  ( $CDCl_3$ ): ( $CH_3-C$ ) 66 Hz (s); ( $CH_2-O$ ) quartet AB  $\nu_A = 238$  Hz;  $\nu_B = 200$  Hz;  $J_{AB} = 11$  Hz; ( $\text{---}CH-CH_2-O$ ) série de pics non analysable à 220 Hz; (Analyse:  $C_{10}H_{18}O_2$  (170.24) Calc. C, 70.54; H, 10.66. Tr. C, 70.6; H, 10.6%).

*Déshydratation du diol 8: Ether 9*

Dans un ballon muni d'un bon réfrigérant, on chauffe le diol (0.310 g) dans du diméthylsulfoxyde (5 ml) à  $145-150^\circ$  pendant 17 h. Après réaction, on ajoute de l'eau (15 ml) et on extrait 5 fois avec du pentane (10 ml); on lave à l'eau la phase organique, sèche et évapore le solvant. Le produit cristallise (0.257 g); il est homogène en CPV [colonne SE 30 10% sur C.W. 60/80 de 1.5 m  $\times$  3.15 mm—Azote— $175^\circ$ ]. On le purifie par sublimation.  $F = 84-86^\circ$  (capillaire).  $IR$  ( $CHCl_3$ ): 890, 920, 1007, 1067, 1082  $cm^{-1}$ .  $RMN$  ( $CDCl_3$ ): ( $CH_3-C$ ) 64.5 Hz (s); ( $CH-CH_2-O$ ) spectre AMX;  $\nu_A = 231$  Hz;  $\nu_M = 209$  Hz;  $J_{AM} = 9.5$  Hz;  $J_{MX} = 6.5$  Hz;  $J_{AX} = 0.5$  Hz; ( $\text{---}C-CH_2-O$ ) spectre AB;  $\nu_A = 238$  Hz;  $\nu_B = 183$  Hz;  $J_{AB} = 9.5$  Hz.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> K. Heusler et J. Kalvoda, *Angew. Chem.*, **76**, 518 (1964); M. Lj. Mihailović, R. I. Mamuzić, Lj. Zigić-Mamuzić, J. Bosnjak et Z. Ceković, *Tetrahedron* **23**, 215 (1967), et publications antérieures.
- <sup>2</sup> a J. Lhomme et G. Ourisson, *Tetrahedron* **24**, 3177 (1968); b J. Lhomme et G. Ourisson, *Recherches* **15**, 15 (1966).
- <sup>3</sup> W. Hüchel et H. Schultze, *Liebigs Ann.* **575**, 32 (1951).
- <sup>4</sup> W. Hüchel et H. Roheer, *Chem. Ber.* **91**, 198 (1958).
- <sup>5</sup> W. R. Vaughan et R. Perry, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 5355 (1952).
- <sup>6</sup> K. Alder et W. Roth, *Chem. Ber.* **90**, 1830 (1957).
- <sup>7</sup> R. Dulou et Y. Chrétien-Bessière, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1362 (1959).
- <sup>8</sup> H. C. Brown, *Hydroboration*, p. 136. Benjamin, New-York 136 (1962); H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1433 (1966); G. Zweifel et H. C. Brown, *ibid.* **86**, 393 (1964).
- <sup>9</sup> *Oil and Gas Journal* **23**, 262 (1963); C. H. Deal, H. D. Evans, E. D. Oliver et M. N. Papadopoulos, *Proceedings of the Fifth World Petroleum Congress*. Section 3, p. 283. New York (1959).
- <sup>10</sup> S. G. Patnekar et S. C. Bhattacharyya, *Tetrahedron* **23**, 919 (1967).
- <sup>11</sup> O. Diels et K. Alder, *Liebigs Ann.* **460**, 98 (1928).
- <sup>12</sup> B. T. Gillis et P. E. Beck, *J. Org. Chem.* **28**, 1388 (1963).
- <sup>13</sup> R. C. Cookson, T. A. Crabb, J. J. Frankel et J. Hudec, *Tetrahedron Suppl.* **7**, 355 (1966).